

PATENT ABSTRACTS OF JAPAN

(11)Publication number : 08-066632

(43)Date of publication of application : 12.03.1996

(51)Int.Cl.

B01J 23/89
B01J 23/656
B01J 23/66
H01M 4/92

(21)Application number : 06-225840

(71)Applicant : TANAKA KIKINZOKU KOGYO KK
WATANABE MASAHIRO
STONEHARD ASSOC INC

(22)Date of filing : 27.08.1994

(72)Inventor : WATANABE MASAHIRO

(54) ANODE ELECTRODE CATALYST FOR POLYMER SOLID ELECTROLYTE FUEL CELL

(57)Abstract:

PURPOSE: To prevent substantially influence from carbon monoxide poisoning.

CONSTITUTION: An anode electrode catalyst for a fuel cell comprises at least one kind of 1-70 atom% nickel, cobalt, manganese and gold, and an alloy of at least one kind of metals of platinum, palladium and ruthenium. When this catalyst is used as the anode of the fuel cell and operated by supplying a fuel containing about 100 ppm carbon monoxide, a bad influence from poisoning is almost not observed. As the carbon monoxide amount contained in the fuel produced by usual modification of methanol and a shift reaction that follows can be controlled relatively easily to about 100 ppm, the produced fuel can be used as it is without further purification.

LEGAL STATUS

[Date of request for examination] 18.06.2001

[Date of sending the examiner's decision of rejection]

[Kind of final disposal of application other than the examiner's decision of rejection or application converted registration]

[Date of final disposal for application]

[Patent number]

[Date of registration]

[Number of appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of requesting appeal against examiner's decision of rejection]

[Date of extinction of right]

(19) 日本国特許庁 (J P)

(12) 公 開 特 許 公 報 (A)

(11) 特許出願公開番号

特開平8-66632

(43) 公開日 平成8年(1996)3月12日

(51) Int.Cl.⁶ 識別記号 庁内整理番号 F I 技術表示箇所

B 0 1 J 23/89
23/656

M

23/66

M

H 0 1 M 4/92

B 0 1 J 23/ 64

1 0 4 M

審査請求 未請求 請求項の数 6 F D (全 6 頁)

(21) 出願番号 特願平6-225840

(22) 出願日 平成6年(1994)8月27日

(71) 出願人 000217228

田中貴金属工業株式会社

東京都中央区日本橋茅場町2丁目6番6号

(71) 出願人 000218166

渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2421番地の8

(74) 代理人 弁理士 森 浩之

最終頁に続く

(54) 【発明の名称】 高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒

(57) 【要約】

【目的】 燃料電池の開発における最重要課題は、供給燃料中の一酸化炭素による触媒金属の被毒であり、この課題を解決することが燃料電池の実用化へのキーポイントとなっている。本発明は一酸化炭素被毒による影響を殆ど受けることのない高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒を提供することを目的とする。

【構成】 1~70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る燃料電池用アノード電極触媒。この触媒を燃料電池のアノードとして使用し、100 ppm程度の一酸化炭素を含有する燃料を供給しながら運転しても被毒による悪影響は殆どなく、通常のメタノール改質それに続くシフト反応により容易に製造される燃料中の一酸化炭素含有量は比較的容易に100 ppm程度にできるため、更に精製を行うことなく製造された燃料をそのまま使用することができる。

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項 2】 1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項 3】 1～70原子%のニッケルと、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項 4】 1～70原子%のコバルトと、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項 5】 1～70原子%のマンガンと、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【請求項 6】 1～70原子%の金と、残部白金との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【産業上の利用分野】本発明は、燃料電池のアノードとして使用するニッケル、コバルト及びマンガンの少なくとも1種と貴金属の合金から成る電極触媒に関するものである。

【0002】

【従来技術及び問題点】電気化学セル、例えば高分子固体電解質型燃料電池はリン酸型燃料電池と比較してコンパクトで高い電流密度を取り出せることから電気自動車、宇宙船用の電源として注目されている。又この分野の開発においても種々の電極構造や触媒作製方法、システム構成等に関する提案がなされている。従来の燃料電池の電極構造は、例えばカソード用集電体／カソード／高分子固体電解質（イオン交換膜）／アノード／アノード用集電体の5層サンドイッチ構造となっている。

【0003】この燃料電池に供給される燃料は例えばメタノール改質により製造されるが、この燃料には水素の他に二酸化炭素や一酸化炭素が含まれている。前記燃料電池のアノードとして従来から、触媒を担持させたカーボンブラックとポリテトラフルオロエチレン（以下 PTFE という）の粉末混合物をガス透過性カーボン不織紙の上に層状に形成したものが汎用されている。しかしながらこのアノード触媒は低温作動時に特に前記燃料中に含有される一酸化炭素により被毒されて触媒活性が大きく低下することが多かった。

【0004】この欠点を回避するためには、純粋な水素を燃料とすることが望ましいが純粋な水素は高価であるだけでなくその貯蔵もコストが掛かり貯蔵タンク中から

大気中に飛散しやすく長期間の貯蔵が容易でない。前記メタノール改質した燃料から一酸化炭素を除去すればタンクから供給される純粋な水素の場合と同様に被毒の問題は生じないが、純粋な水素を使用する場合と同様にコスト高となりしかも実際には多段階処理しても一酸化炭素を完全に除去することは不可能に近い。従来から一酸化炭素による燃料電池の電極の被毒を回避することは当該分野における最大関心事であり、前記被毒は燃料電池の実用化における重大な障害となっており、種々の電極物質が提案されているにもかかわらず、十分な被毒耐性を有する燃料電池用電極は依然として開発されていない。本発明者は被毒特性に優れたスズと貴金属の合金から成る燃料電池用アノード電極触媒（特願平 6 - 23776 号）及びゲルマニウム及び／又はモリブデンと貴金属の合金から成る燃料電池用アノード電極触媒（特願平 6 - 114638 号）を提案した。

【0005】

【発明の目的】本発明は、このスズ－貴金属触媒及びゲルマニウム－モリブデン－貴金属触媒と同等の活性を有する電極触媒を提供することを目的とする。

【0006】

【問題点を解決するための手段】本発明は、1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の金属との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒である。

【0007】以下、本発明の詳細について説明する。本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒は、1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも1種の貴金属とから成る合金であり、本発明における合金とは通常の合金の他にアモルファスつまり非晶質合金、固溶体及び金属間化合物を含む。従って本発明に係わる電極触媒は、ニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種と貴金属を溶融混和し更に冷却して得られるだけでなく、 $\text{Co}_a\text{Ni}_b\text{Mn}_c\text{Au}_d\text{Me}$ 。（ここで Me は白金、パラジウム又はルテニウムであり、 $0 \leq a, b, c, d < 1$ 、 $0 < e < 1$ である）で表される金属間化合物を作製しそのまま使用することもできる。

【0008】本発明の電極触媒ではニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種の原子%が1%未満であると貴金属触媒被毒防止効果が殆どなく、70%を越えると特に燃料電池の高分子固体電解質である陽イオン交換膜が酸型の場合にニッケル等が電解質中に溶出しやすくなり、更に主たる触媒物質である貴金属の絶対量が不足して触媒活性が低下してしまう。本発明で使用する貴金属は白金、パラジウム及びルテニウムから選択され各金属単独又はそれらを組み合わせて使用し、特に好ましい貴金属は白金である。通常ニッケル、コバルト、

マンガン及び金の少なくとも1種の成分をこれら貴金属に添加して合金触媒を構成するが、他の成分例えばスズ、ゲルマニウム及びモリブデン等を若干量含有していても良い。

【0009】貴金属とニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも1種の組合せつまり貴金属触媒にニッケル等を添加することにより一酸化炭素被毒が抑制される理由は解明されていないが、一酸化炭素の吸着サイトがニッケル等により占有されて一酸化炭素吸着量が減少しあるいは吸着自体が防止されること及びニッケル等が酸化触媒として機能して一旦吸着した一酸化炭素を二酸化炭素へ酸化して一酸化炭素を除去することの両者の相乗的効果であると推測される。ニッケル等の量にも依存するが、本発明の電極触媒を使用して燃料電池を運転すると供給される燃料中に100 ppm程度の一酸化炭素を含有していても触媒活性が低下する程度に触媒が被毒されることが殆どなく、安定した運転を継続できる。

【0010】前記触媒を燃料電池にアノードとして組み込むには、例えば従来のようにカーボンブラック等の担体に第1の金属を熱分解法等により担持した後、更に第2の金属を担持して合金化し、それをイオン樹脂、PTFE等で薄膜又は多孔質体として基体又は電解質膜上に形成し、これを前記燃料電池の所定位置に固定し、あるいは製造した合金をスパッタリングして基体又は電解質膜上に該合金の薄膜を形成しこの基体又は合金触媒付き電解質膜を集電体と共に燃料電池の所定箇所に設置する。

【0011】燃料電池の対極であるカソードは特に限定されず、従来の電極例えば触媒を担持したカーボンブラックとPTFEの粉末を混合し基体上に担持して焼成して作製したものを使用すればよい。このようにして作製された燃料電池はアノードが本発明の電極触媒により構成されているため、前述の通り燃料が100 ppm程度の一酸化炭素を含有していても運転に影響が生ずることが殆どない。メタノール改質により製造される燃料中の一酸化炭素含有量は100 ppm程度まで比較的容易に低減することが可能であるため、更に精製を行うことなく製造された燃料をそのまま使用することができる。

【0012】

【実施例】次に本発明に係わる高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒に関する実施例を説明するが、本実施例は本発明を限定するものではない。

【実施例1】白金及びニッケルのターゲットを減圧下のチャンパー中で同時に直径10mmのリード端子付きガラス板にアルゴンスパッタリングして厚さ0.5 μ mの白金-ニッケル合金薄膜を形成した。これを直径8mmのステンレス製ロット棒の片端面に固定し回転電極装置に装着した。

【0013】白金：ニッケル=76：24（原子%）の回転電極を0.1 Mの過塩素酸水溶液中に浸漬し、一酸化炭素

を100 ppm含有する水を1時間バブリングして被毒し、その後バブリングを継続しながら白金電極を対極として1500r.p.m.の回転を行いながら前記回転電極の電流の経時変化を測定した。その結果を図1に示す。図1から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約2.1 mAで一定していることが分かる。

【0014】

【実施例2】白金：ニッケルの原子比が58：42となるようにしたこと以外は実施例1と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し実施例1と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図1に示す。図1から得られる電流は実施例1の場合より小さいが運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約1.9 mAで一定していることが分かる。

【0015】

【比較例1】白金-ニッケル合金の代わりに単味白金を使用したこと以外は実施例1と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し、電流測定開始直前に電極表面の被毒一酸化炭素の脱着処理を施したこと以外は実施例1と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図1に示す。図1から得られる電流の初期値は5.0 mAと大きいのが、短時間で失活し15分経過後には得られる電流がゼロになることが分かる。

【0016】

【実施例3】白金をパラジウムに代えたこと以外は実施例1と同一方法でパラジウム-ニッケル合金を製造しかつ該合金を使用して回転電極を製造し一酸化炭素を100 ppm含有する水を燃料として前記回転電極の電流の経時変化を測定した。得られた電流は実施例1の回転電流より若干小さいものの長期間安定した電流を取り出すことができた。

【0017】

【実施例4】白金をルテニウムに代えたこと以外は実施例1と同一方法でルテニウム-ニッケル合金を製造しかつ該合金を使用して回転電極を製造し一酸化炭素を100 ppm含有する水を燃料として前記回転電極の電流の経時変化を測定した。得られた電流は実施例2の回転電極と実質的に同一であった。

【0018】

【実施例5】実施例1のニッケルターゲットの代わりにコバルトターゲットを使用して白金：コバルト=82：18（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例1と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図2に示す。図2から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約2.0 mAで一定していることが分かる。

【0019】

【実施例6】白金：コバルトの原子比が57：43となるようにしたこと以外は実施例5と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し実施例5と同一条件で電

流の経時変化を測定した。その結果を図 2 に示す。図 2 から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約 1.9 mA で一定していることが分かる。

【0020】

【実施例 7】実施例 1 のニッケルターゲットの代わりにマンガンターゲットを使用して白金：マンガン＝80：20（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例 1 と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図 3 に示す。図 3 から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約 1.8 mA で一定していることが分かる。

【0021】

【実施例 8】白金：マンガンの原子比が 48：52 となるようにしたこと以外は実施例 7 と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し実施例 7 と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図 3 に示す。図 3 から得られる電流は運転時間の経過によって殆ど影響を受けず約 1.8 mA で一定していることが分かる。

【0022】

【実施例 9】実施例 1 のニッケルターゲットの代わりに金ターゲットを使用して白金：金＝81：19（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例 1 と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 から得られる電流は 3.2 mA と大きく、運転時間の経過によって約 2.0 mA で安定していることが分かる。

【0023】

【実施例 10】白金：金の原子比が 57：43 となるようにしたこと以外は実施例 9 と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用し、実施例 9 と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図 4 に示す。図 4 から得られる電流は 2.5 mA と大きく、運転時間の経過によって 1.8 mA で安定していることが分かる。

【0024】

【比較例 2】実施例 1 のニッケルターゲットの代わりにスズターゲットを使用して白金：スズ＝49：51（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例 1 と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図 5 に示す。図 5 から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが 2.4 ～ 2.0 mA の間で安定していた。又同様にして白金：スズ＝78：22（原子比）の回転電極を製造し、得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図 5 に示す。図 5 から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが 2.0 ～ 1.6 mA の間で安定していた。

【0025】

【比較例 3】実施例 1 のニッケルターゲットの代わりにモリブデンターゲットを使用して白金：モリブデン＝67：33（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例 1 と同一条件で該回転電極で得られる電流

の経時変化を測定した。その結果を図 6 に示す。図 6 から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが 1.8 mA で一定していることが分かる。又同様にして白金：モリブデン＝45：55（原子比）の回転電極を製造し、得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図 6 に示す。図 6 から得られる電流は前記比較例の場合より小さいが運転時間の経過によって若干影響を受けるが 1.4 mA で一定していることが分かる。

【0026】

【比較例 4】実施例 1 のニッケルターゲットの代わりにゲルマニウムターゲットを使用して白金：ゲルマニウム＝40：60（原子比）の回転電極を製造し、該回転電極を使用して実施例 1 と同一条件で該回転電極で得られる電流の経時変化を測定した。その結果を図 7 に示す。図 7 から得られる電流は運転時間の経過によって若干影響を受けるが 2.4 ～ 1.5 mA の間で安定していた。

【0027】白金：ゲルマニウムの原子比が 70：30 となるようにしたこと以外は前記比較例と同様にして回転電極を製造した。この回転電極を使用して実施例 1 と同一条件で電流の経時変化を測定した。その結果を図 7 に示す。図 7 から得られる電流は前記比較例の場合より小さく、初期値の 1.6 mA から 0.5 mA に減少し、その値で安定したことが分かる。本比較例と各実施例を比較すると、本実施例の合金触媒によるとスズー貴金属合金触媒又はモリブデンーゲルマニウムー貴金属合金触媒と同等か若干小さい電流を得られることが分かる。

【0028】

【発明の効果】本発明は、1～70原子%のニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも 1 種と、白金、パラジウム及びルテニウムの少なくとも 1 種の金属との合金を含んで成る高分子固体電解質型燃料電池用アノード電極触媒である（請求項 1）。

【0029】ニッケル、コバルト、マンガン及び金の少なくとも 1 種と貴金属との合金である本発明のアノード電極触媒は、従来の白金単味の燃料電池用触媒と比較して一酸化炭素被毒量が大きく減少し、スズー貴金属合金触媒やゲルマニウムーモリブデンー貴金属合金触媒と同等又は僅かに小さい電流を取り出すことができ、かつ長期間に渡って比較的高活性で運転を継続することが可能になる。更に燃料電池に供給される燃料中の一酸化炭素含有量が比較的大きくても活性への影響が殆どないため、供給される燃料の精製が不要となり、精製に要する手間とコストを削減することができる。使用する貴金属は白金が望ましく（請求項 2）、具体的にはニッケルー白金（請求項 3）、コバルトー白金（請求項 4）、マンガナー白金（請求項 5）及び金ー白金（請求項 6）の合金触媒を使用できる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】実施例 1 及び 2 におけるニッケルー白金合金触媒及び比較例 1 の白金単味触媒で得られる電流の経時変

化を示すグラフ。

【図2】実施例5及び6におけるコバルト-白金合金触媒及び白金単体触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

【図3】実施例7及び8におけるマンガン-白金合金触媒及び白金単体触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

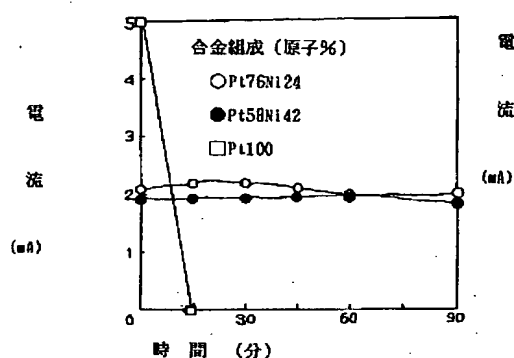
【図4】実施例9及び10における金-白金合金触媒及び白金単体触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

【図5】比較例2における白金-スズ合金触媒及び白金単体触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

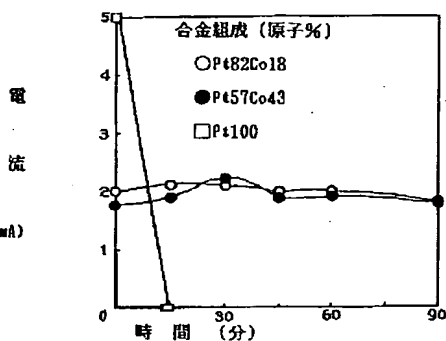
【図6】比較例3における白金-モリブデン合金触媒及び白金単体触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

【図7】比較例4における白金-ゲルマニウム合金触媒及び白金単体触媒で得られる電流の経時変化を示すグラフ。

【図1】

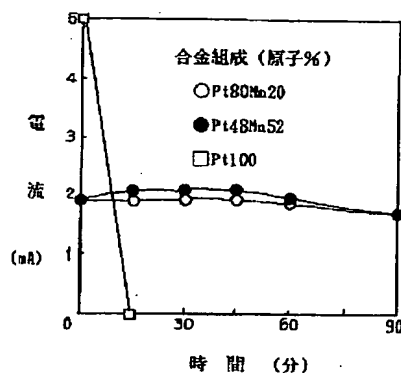


【図2】

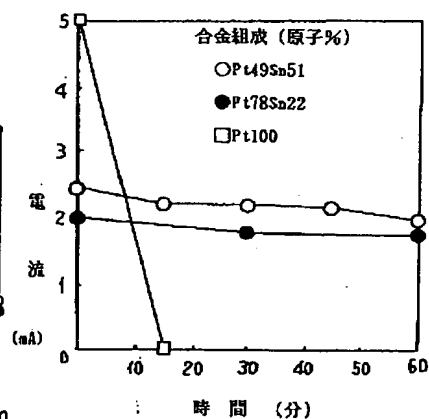
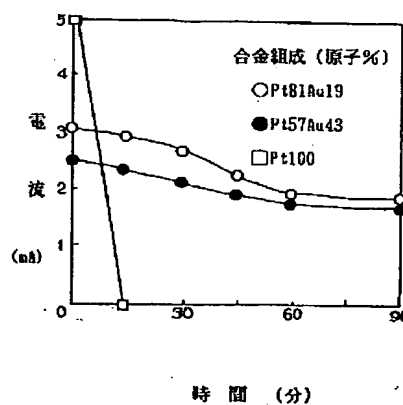


【図5】

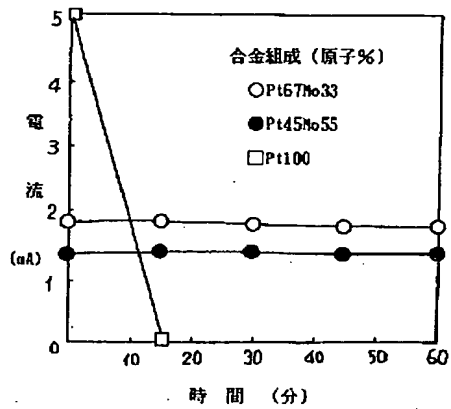
【図3】



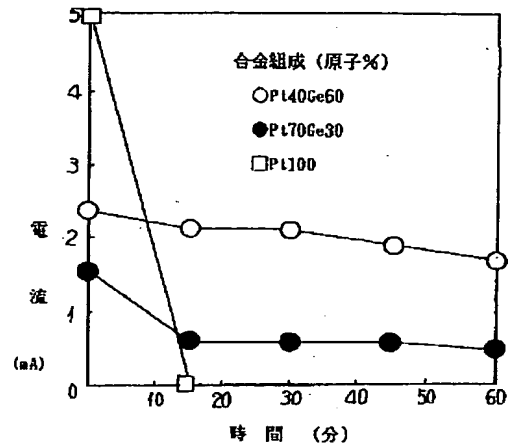
【図4】



【図6】



【図7】



フロントページの続き

(71)出願人 391016716

ストーンハルト・アソシエーツ・インコーポ
レーテッド
STONEHART ASSOCIATE
S INCORPORATED
アメリカ合衆国 06443 コネチカット州、
マジソン、コテッジ・ロード17、ビー・オ
ー・ボックス1220

(72)発明者 渡辺 政廣

山梨県甲府市和田町2412番地の8